

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-148496

(43)Date of publication of application : 02.07.1987

---

(51)Int.Cl.

C07H 15/04

---

(21)Application number : 60-285713

(71)Applicant : MITSUI SEITO KK  
NIKKEN KASEI KK

(22)Date of filing : 20.12.1985

(72)Inventor : SUZUKI KAZUMASA  
NAKAJIMA YOSHIKAZU  
SAWADA KENZO  
KANAE JUN  
KITAGAWA HIROMICHI  
KONO HIROYUKI

---

## (54) REDUCED PALATINOSE POWDER AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: The titled powder that contains crystals of 6-o- $\alpha$ -D-glucopyranosylmannitol, thus being used as a sweetener, because it does not cause tooth decay and has low calorie.

CONSTITUTION: Reduced palatinose of 5W20% water content is solidified by kneading at 50W90° C, then crushed to give the objective reduced palatinose powder containing crystallized 6-o- $\alpha$ -D-glucopyranosylmannitol. It is preferred to add reduced palatinose powder and/or 6-o- $\alpha$ -D-glucopyranosylmannitol crystalline powders during kneading as crystalline seeds.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-148496

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 H 15/04

識別記号

庁内整理番号  
D-6971-4C

④ 公開 昭和62年(1987)7月2日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 還元バラチノースの粉末およびその製造方法

⑰ 特 願 昭60-285713

⑱ 出 願 昭60(1985)12月20日

⑲ 発 明 者	鈴木	一 正	綾瀬市深谷1327番地
⑲ 発 明 者	中 島	良 和	大和市草柳1丁目19番地7号 大和スカイハイツ3-402
⑲ 発 明 者	澤 田	謙 三	東京都板橋区東坂下1丁目6番地10号 小豆沢公園マンション710号室
⑲ 発 明 者	金 枝	純	名古屋市緑区鳴海町細根84番地4号
⑲ 発 明 者	北 川	博 道	名古屋市緑区鳴海町字大将ヶ根13-562
⑲ 発 明 者	河 野	宏 行	名古屋市瑞穂区熱田東町字文斉2番地18号
⑰ 出 願 人	三井製糖株式会社		東京都中央区日本橋本町3丁目6番地
⑰ 出 願 人	日研化成株式会社		東京都中央区築地5丁目4番14号 住友築地ビル
⑲ 代 理 人	弁理士 清水 猛		

## 明 細 書

## 1 発明の名称

還元バラチノースの粉末およびその製造方法

## 2 特許請求の範囲

(1) 結晶化した $\alpha$ -D-グルコピラノシルマンニトール成分を含有することを特徴とする還元バラチノースの粉末。

(2)  $\alpha$ -D-グルコピラノシルマンニトール成分の結晶化率が80%以上である特許請求の範囲第1項記載の還元バラチノースの粉末。

(3) 5%を超え20%以下の水分を有する還元バラチノースを品温50~90℃で烺和して固形化した後、粉砕することを特徴とする結晶化した $\alpha$ -D-グルコピラノシルマンニトール成分を含有する還元バラチノース粉末の製造方法。

(4) 結晶種として還元バラチノースの粉末または/および $\alpha$ -D-グルコピラノシルマンニトール結晶粉末を烺和時に添加する特許請求の範囲第3項記載の還元バラチノース粉末の製造方法。

(5) 還元バラチノースの水分量が7~15%である特許請求の範囲第3項または第4項記載の還元バラチノース粉末の製造方法。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、虫歯の原因とならず、しかも低カロリーで、甘味料として極めて有用な還元バラチノースの低固結性で取り扱い易い粉末およびその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

還元バラチノースは、バラチノース( $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1,6-フラクトース)を水素で還元して得られる2種の糖アルコールの混合物、すなわち、 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1,6-マンニトール(以後、GPMと記す)と $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1,6-ソルビトール(以後、GPSと記す)の混合物であつて、砂糖によく似た味質で、しかも、虫歯の原因とならず、また、カロリーともならない極めて有用な甘味料である。

しかしながら、この還元パラチノースは、2種類の糖アルコールの混合物であるため、その水溶液から結晶を糖アルコール混合物として、収率よく晶析採取することは容易でなく、また、2種類の糖アルコールのうち、一方または両方を効率よく採取することも極めて困難である。

すなわち、水溶液中からのGPMまたはGPSの結晶化方法については、H. Schiweckの報文(Alimenta, 19, 5-16, 1980)によると、還元パラチノース(商標パラケニット)水溶液を75%まで濃縮し、種晶としてGPMを加えて煎糖した後助晶、遠心分離して、不純物として15~20%のGPSを含むGPMを得る。母液はさらに煎糖し、GPSを種晶として加え、煎糖、助晶、遠心分離することにより、不純物として15~20%のGPMを含むGPSを得たのち、母液はさらに煎糖、助晶、遠心分離を繰り返す。得られた結晶を混合して還元パラチノースが得られる。また、特殊な煎糖法によつて、直接、還元パラチノースの結晶を得ることもできることが示唆されている。

しかしながら、この方法では、ソルビトールの純度が少なくとも90%以上の場合のみ良質な粉末が得られるが、これより純度が下ると、ソルビトールの結晶化率が低下し、粉末化が困難となるばかりでなく、粉末の吸湿性、ケーキング性が増大して、商品物性が著しく損われることが知られている。

#### (発明が解決しようとする問題点)

本発明は、還元パラチノース粉末の製造方法として、経済的な捏和粉碎法を用いて、しかも、物性の良好な粉末を得ようとするものであるが、還元パラチノースは、2種類の糖アルコールの混合物であるため、通常の捏和法では、粉末化に十分な固形化は困難であり、良質な結晶性粉末を得ることができない。

すなわち、還元パラチノースの水溶液を濃縮して、含水量を0~5%の範囲に調整し、品温は110~50℃の範囲で、GPSおよびGPMを結晶種として加えて、種々の条件で捏和したが、

しかしながら、これらの煎糖法は、いずれにしても極めて複雑な工程の繰り返しであり、また、煎糖と助晶、遠心分離の繰り返しを含むこの工程は、無駄なエネルギーを消費するため、製品コストが上昇することを免がれない。熱安定性の低い糖、例えば、砂糖、ぶどう糖の結晶化には煎糖法が用いられるのに対して、熱安定性に優れた糖アルコール、例えば、ソルビトールでは、無水の始状態熔融物を結晶化した後、粉碎する方法が最も普遍的であり、この方法により製造された結晶性粉末が市販されている。

すなわち、ソルビトールの水溶液をほとんど無水になるまで濃縮し、濃縮された始状態ソルビトールを90℃附近の温度に保ちながら、例えば、10%程度のソルビトールの結晶性粉末を添加した後、二軸のスクリーニーダによつて捏和する。捏和物は室温近くまで冷却された後、粉碎され、ソルビトールの結晶性粉末となる。

この方法の例としては、特公昭49-56206号および特公昭52-16085号等が挙げられる。

良質な粉末を得るに十分な固形化は起らなかった。ここで、含水量を0~5%の範囲としたのは、還元パラチノースの成分のうち、GPM結晶が2分子、すなわち、約10%の結晶水を持ち、GPS結晶は無水であるためである。すなわち、還元パラチノースの結晶化には、GPMの結晶水の分として、全体の4.97%の水分で充分で、余分の水分は粉碎および粉末の物性上から好ましくないと考えられるためである。

上記のように、還元パラチノースの粉末化の問題点は、互いに不純物として作用して結晶化が困難で、得られる粉末の物性にも問題がある。2種類の糖アルコール混合物に、粉碎し易く、しかも、物性の優れた粉末が得られるような固形化を起こさせることにある。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明の還元パラチノース粉末は、そのGPM成分を結晶せしめたものであり、好ましくはGPM成分の80%以上が結晶化した粉末である。

また、本発明の還元パラチノースの粉末の製造方法は、還元パラチノースの水分含量を5%を超え20%以下の範囲とし、品温を水分含量に応じて50~90℃以上の範囲に保つて捏和し、捏和物は室温附近まで冷却固形化せしめた後、粉碎して良質な還元パラチノースの粉末を得るものである。さらに好ましい条件としての還元パラチノースの水分含量は、7~15%であり、また、捏和に際して結晶種を添加することがさらに好ましく、結晶種としては、GPMの結晶または還元パラチノースの結晶性粉末を用いることができる。

結晶種の好ましい添加量は5%以上であり、結晶種が多いほどGPM成分の結晶化が早く進行するが、反面コストアップを招くほか、捏和工程の負荷が過大となるので、通常は多くとも30%程度までである。

捏和方法は、必ずしも特殊な機械を用いる必要はないが、工業的手段としては、特公昭49-36206号または特公昭52-16085号の如き二軸ニーダーが好ましい。

ース1kgに、50gのGPM結晶粉末を添加し、ステンレス製のヘラで激しく捏和した。捏和物を室温に冷却後、スライス状に粗砕し、50℃で一昼夜減圧乾燥した後、サンプルミルで粉碎して、還元パラチノースの粉末を得た。

#### 参考例 1

水分2.7%まで濃縮した90℃の還元パラチノース1kgに、50gのGPM結晶粉末を添加し、ステンレス製ヘラで激しく捏和した。捏和物は室温に冷却しても軟粘性があり、粉碎ができなかつた。スライス状に粗砕して、50℃で一昼夜減圧乾燥した後、粉碎した。

#### 参考例 2

水分5%に濃縮した90℃の還元パラチノース1kgに、50gのGPM結晶粉末を添加し、ステンレス製のヘラで激しく捏和した。室温に冷却した捏和物は、軟粘性が残り、粉碎が極めて困難であるので、スライス状に粗砕して、50℃で一昼夜減圧乾燥した後、粉碎した。

次に、上記実施例および参考例により調製した

#### (実施例)

##### 実施例 1

水分6%まで濃縮した90℃の還元パラチノース1kgに、GPMの結晶粉末50gを添加し、ステンレス製のヘラを用いて激しく捏和した。捏和物は白濁し固形化して、それ以上の捏和が困難となる。捏和物を乾燥空気で室温まで冷却後、不二パウダル製サンプルミル(KII-1型)で粉碎して、還元パラチノース粉末を得た。

##### 実施例 2

水分10%まで濃縮した75℃の還元パラチノースを富士産業製NESCO-KNEADER(FM-NES-100型)に200kg/Hrの速度で供給し、同時に、本発明の還元パラチノースの粉末を20kg/Hrの速度で添加供給して捏和した。捏和物は乾燥空気で室温まで冷却した後、ハンマーミルで粉碎した。得られた粉末を50℃で一昼夜乾燥して、還元パラチノースの粉末を得た。

##### 実施例 3

水分14%まで濃縮した55℃の還元パラチノ

粉末の物性を下表に示す。

## (作 用)

本発明の方法により固形化されて製造された粉末を、島津製作所製示差走査型熱量計 DSC-30M によつて分析し、その結果を図面にグラフとして示した。なお、図中、A の曲線は粉末中の結晶が融解するときの吸熱量を示しており、B はベースラインであつて、A と B の閉曲面積が全吸熱量を示している。C は曲線 A の吸熱増加部の接線、D は測定時の品温を示す線、E は温度の座標、F は B と C の交点、G は吸収のピークトップ、H および I はそれぞれ F および G を通り、E に平行な線と D の交点である。H および I の位置を E 目盛で読み取る点 J および K が、それぞれ融点およびピークトップ温度となる。

融解熱吸収ピークは 1 個であつて、これから融点、融解熱が測定される。これらを表中 (1) (2) に示した。また、融解熱を GPM 結晶によるものとして、結晶化率を求めると、表中の (4) の値となる。GPM の結晶は、2 モルの結晶水をもつが、GPS の結晶は、結晶水をもたない。本発明の粉末中の

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	参考例 1	参考例 2
(1) 融解熱 (joule/g)	84.8	91.5	81.7	0	0
(2) 融 点 (°C)	95	97.5	93	—	—
(3) ピークトップ温度 (°C)	101	103	102	—	—
(4) 水 分	A K F 法 (注 1) 1.70%	6.14%	6.08%	1.56%	1.33%
(5) 結晶化率 (注 2) GPM として	90.0%	96.6%	86.6%	0%	0%
(6) 結 晶 水 (注 3)	4.46%	4.74%	4.32%	0.04%	0.03%
(7) 吸 湿 性	少な	少な	少な	多	多
(8) 粉末のケーキング性	小	小	小	大	大

(注 1) カールフィッシャー法、結晶水も測定される。  
(注 2) 99% 純度の融解熱 180 joule/g より求めた。  
(注 3) GPM は 2 モルの結晶水を持つことから、計算により D を求める。

結晶水を、カールフィッシャー法による水分と乾燥減量の差と見なすと、表中 (5) C の値となる。この値は、結晶化率より求めた (5) D の値とよく一致する。したがつて、本発明の粉末中の結晶は、GPM 結晶であり、GPS 結晶はほとんどないものと考えられる。すなわち、本発明の粉末は、50% を超える非晶質を含みながら吸湿性が少なく、ケーキング性も少ない特異で優れた粉末である。

しかも、本発明の固形化方法は、水和物の水分量が結晶水としての理論値である 5% の場合には、極めて不十分な結晶化しか起らず、理論量の 2 倍量という大過剰量の 10% 附近に、最も良好な結晶化条件があるという全く新しい知見により確立されたものである。すなわち、本発明は、固形化方法においては、50% 近い不純物を含むものの結晶化を、理論的範囲外の水分条件で行う点において、極めて特異な新しい方法であり、粉末においては約 50% もの非晶質を含む粉末でありながら、90% 以上の結晶化率の糖アルコールの粉末

と同等あるいはそれ以上の低吸湿、低ケーキング性を有する点において、種類または糖アルコールの粉末についての通常の知識からは予想できない特異な粉末である。

## (発明の効果)

本発明によつて、従来の糖類結晶化法である複雑で熱エネルギーの効率上不利な煎糖法によることなく、より簡易で経済的な還元バラチノースの粉末の製造方法が提供される。また、本発明によつて提供される粉末は、製造法に由来する半量結晶という特殊な組成ながら、従来の糖または糖アルコールの結晶性粉末に劣らない優れた物性の粉末である。

## 4 図面の簡単な説明

図面は実施例 1 によつて得られた還元バラチノースの結晶性粉末を島津製作所製示差走査型熱量計 DSC-30M を用いて熱量分析して得られたグラフである。

代理人 清水 匠

